

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-061217**  
 (43)Date of publication of application : **04.03.1994**

---

(51)Int.CI. **H01L 21/306**  
**H01L 21/304**  
**H01L 21/308**

---

(21)Application number : **05-127338** (71)Applicant : **TEXAS INSTR INC <TI>**  
 (22)Date of filing : **28.05.1993** (72)Inventor : **DOUGLAS MONTE A**

---

(30)Priority  
 Priority number : **92 890415** Priority date : **29.05.1992** Priority country : **US**

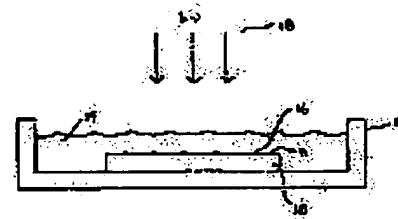
---

## **(54) METHOD FOR REMOVING METAL CONTAMINANT**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To remove metal contaminants from the surface by exciting the reactive metal contaminants or soln., by using an optical stimulation enough to react the soln. with the reactive metal contaminants.

**CONSTITUTION:** A substrate 10 is dipped in e.g. a soln. 14 at 25°C, pref. ultra- pure water such as demineralized water, so that the soln. perfectly covers the upper surface 11 of the substrate 10. This physically contacts any metal contaminants 16 on the semiconductor surface 11. The substrate 10-soln. 14 assembly is irradiated with e.g. a visual or infrared ray from e.g. a 200 W-high- voltage Hg-Xe arc lamp for about 5 min. The soln. 14 is drained from the substrate 10, the substrate is rinsed with an ultra-pure surface such as demineralized water to thereby remove a trace of metal contaminants on the surface.




---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **29.05.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection] **17.12.2002**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-61217

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/306	M	9278-4M		
21/304	3 4 1	M 8728-4M		
21/308	G	9278-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平5-127338

(22)出願日 平成5年(1993)5月28日

(31)優先権主張番号 890415

(32)優先日 1992年5月29日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000879

テキサス インスツルメンツ インコーポ  
レイテッド

アメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース  
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72)発明者 モンテ エイ. ダグラス

アメリカ合衆国テキサス州コッペル, フッ  
ド ドライブ 627

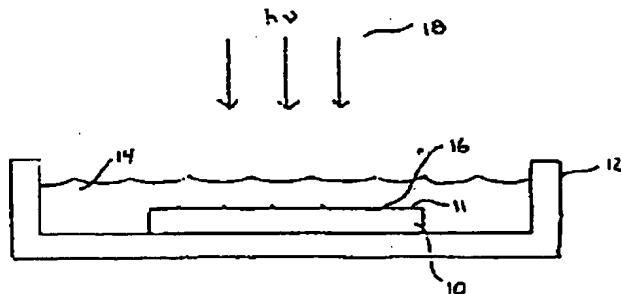
(74)代理人 弁理士 浅村 眩 (外3名)

(54)【発明の名称】 金属汚染物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 苛性化学物質を使用することなく金属汚染物を除去する。

【構成】 一般に、かつ本願発明の一形式において、一つの方法が表面11からの反応性金属汚染物16の光刺激除去方法に対して開示され、前記方法は、溶液14で表面を被覆するステップと、金属生成物を形成するために前記溶液14との前記反応性金属汚染物16の反応を可能にするに充分に光刺激によって前記反応性金属汚染物16及び/又は前記溶液14を励起するステップと、前記表面11から前記溶液14と前記金属生成物とを除去するステップとを含む。他の方法も又開示されている。



## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面からの反応性金属汚染物の光刺激除去方法であって、  
溶液で以て前記表面を被覆し、  
金属生成物を形成するために前記溶液との前記反応性金属汚染物の反応を可能にする充分に光刺激によって前記反応性金属汚染物及び／又は前記溶液を励起し、

通し番号	出願日	出願人控え番号
07/667, 609号	1991年2月28日	TI-15564

## 【0002】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に金属汚染物の除去方法に関する。

## 【0003】

【従来の技術及び課題】 本発明の範囲を限定することなく、本発明の背景は例えば、半導体基板表面からの金属の除去に関して説明される。

【0004】 製造歩留まり及び部品信頼性に及ぼす半導体基板表面の純度の決定的な影響は、1950年代の最初から半導体産業において認められている。極超巨大規模集積回路（以下ULSIと称する）の構造及び電気的要求を規定する比例縮小化則（スケーリング・ルール）は、クリーナ表面が許容可能なULSIデバイス歩留まり、性能、及び信頼性にとって必須であることを示唆している。シリコン内の金属不純物は、MOS転送ゲートの性能を阻害するミッドバンドギャップ（mid-band gap）状態を形成する恐れがあるばかりでなく、また、これらの不純物は、蓄積コンデンサプレート及びMOSトランジスタの誘電体に使用されるシリコン酸化物薄膜の保全及び信頼性を劣化させる懸念がある。臨界寸法が小さくなりかつ比例縮小則がますます薄い誘電体薄膜及び浅いモート（m o a t）領域ドーピングプロファイルの使用を余儀なくされるに従い、金属不純物に対するデバイス性能及び信頼性の感度が、上昇することが予測される。しかしながら、ウエハクリーニング化学は、過去25年の間、本質的に変化しないままであり、デバイス歩留まり、性能、及び信頼性を阻害する金属、粒子、及びその他の表面汚染を除去するために、主として、熱アルカリ及び酸性過酸化水素溶体に依存している。

【0005】これまでに、この分野において、バルク及び表面近傍シリコン内への金属のとり込みを減少する許容された方法は、（シリコン内へ深く金属を拡散する傾向のある）炉操作のような、金属不純物に敏感な製造ステップの前に、そのシリコン表面をクリーニングすることを含む。熱（145°C）硝酸のような湿性苛性溶体（wet caustic solution）が、デバイス製造に肝要な先行のウエハ取扱い及び処理工程中にそのウエハ表面に堆積した金属を除去するために、使用される。

【0006】しかしながら、湿式化学処理は、いくつか

## 2

前記表面から前記溶液と前記金属性とを除去するステップを含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【関連出願との関係】 出願人に譲渡された下記の係統中の米国特許出願をここで引用しておく。

10 の問題を提示する。第一に、その溶体に対する所要の溶体内の電気化学的ポテンシャル及びその溶体pHに依存して、この湿性容体は、シリコン基板上の容体内に実際に金属を堆積することがある。この結果、シリコン表面から金属を除去する代わりに、その溶体内の金属汚染物がこのシリコン表面に堆積する。表面分析法の感度及び選択性は、種々の型式の汚染に対する湿式クリーンアップ化学の影響性の間の差異を特性付けるには充分ではなかった。その結果、現行の標準湿式クリーンアップ技術が適性に実現されているかどうか、又はこれが特にULSI体制においてデバイス歩留まり、性能、及び信頼性を実際に制限していないかどうかは、明らかでない。幸いに、例えば、全反射蛍光X線（TRXF）分光学のような新しい分析方法は、種々のクリーンアップ過程の区別を明確にし得る感度及び選択性のレベルで表面汚染を分析することができ、これらクリーンアップ過程をデバイス性能に関連させるのに充分な有意義なデータを提供する。

【0007】 第二に、金属のバルクシリコン内への拡散は温度が高くなる程増大するので、湿性容体の温度は重大な関連事項である。Au及びCuのような或る金属は、室温においてシリコン内へ急速に拡散する。それゆえ、金属除去溶体の温度を上昇させることは、その表面金属の酸化状態を変更することによってその金属をそのシリコン表面から除去して溶体内にとり込む代わりに、おそらくこの表面金属汚染をバルクシリコン内へ駆動するのに役立つのみであろう。

【0008】 第三に、高純度化学物質でも、金属の粒子、金属の化学めつき、及び他の汚染源からの許容不可能なレベルの汚染を伴う。シリコン／シリコン酸化物／

40 その他の基板から金属を除去するのに使用される苛性溶体からの粒子及び汚染を除去するのは、極めて困難かつ極めて高価に付く。苛性溶体は、また、その環境と反応して、より多くの粒子及び汚染をこの溶体内へとり込むおそれさえある。それゆえ、金属除去に使用される苛性溶体が、“クリーニング”に付されているウエハ上に粒子及び汚染を実際に導入するおそれがある。

【0009】 第四に、高純度、電子品位の苛性化学物質を製造するコストは、極めて高い。更に、苛性化学純度における向上がますます需要を増大しつつあるULSI 50 製造要件に追従できるかどうかは明らかではなく、特

に、粒子フィルタデバイス及び化学フィルタデバイスがこれらの極めて反応性化学物質に晒されるときに、これらのデバイス自体によって劣化される及びこれらから汚染されると云う観点から、上のことが明らかでない。

【0010】第五に、シリコンウエハから金属を除去するのに使用される溶体の各々は、種々の金属に対して様々な除去効率を提示する。すなわち、或る溶体は或る金属を効率的に除去するが、しかし第二の金属の除去に関してはほとんど非効果的である。その溶体の構成物質、これらの相対濃度、及びこの溶体が使用される順序は、特定の汚染に対するクリーンアップの有効性に強く影響する。もっともな汚染源のほとんどに適合する一般的なクリーンアップ過程を仕立てることが困難であるために、ほとんどの実務者は、懸念される全ての金属に許容可能なクリーンアップを達成するためには、一連の苛性溶体が必要であることを示唆している。

【0011】最後に、これらの苛性クリーンアップ化学物質の購入に関連する大きな出費に加え、更に大きい費用を要する使用済の溶体の廃棄処分についても考慮しなければならない。更に、極めて厳格な環境規則が加えられなければならないならず、かつ危険な化学処分をめぐる環境関連事項とコストは、将来、増大する公算が高い。

【0012】上述の問題を解決するために、乾式クリーンアップ処理が表面金属不純物を除去するために提案されている。しかしながら、これらの方法は、クリーニングが困難な危険源苛性ガスを使用する。更に、これらのガスは、これらを転送するのに使用される機器と反応し、クリーニングしようとするその基板上に粒子及び化学汚染を生成するおそれがある。これらの、いわゆる、乾式クリーンアップ方法は、ハロゲン基の発生、及び揮発性金属ハロゲン化生成物を形成する金属との反応を通常含む。揮発性金属ハライドを形成しない金属は、いわゆる、“リフトオフ (lift-off)” 方法によって部分的に除去され、この方法はその下に存在するシリコンをハロゲン基で以てエッチングすることによるこの金属の除去を含む。不揮発性金属ハライドは、揮発性シリコンハライド流で以て洗い流すことによって部分的に除去される。しかしながら、シリコンは、この方法の全てによってエッチングされる結果、許容不可能な粗いシリコン表面を生じる。最近の研究の示す所によれば、これらの乾式クリーンアップ方法の現行の実施例もまた、それら対応する湿式酸クリーンアップ方法に匹敵するデバイス性能劣化を起こす。

【0013】それゆえ、これらの欠点のいくつか又は全てを克服することのできるこれらに代わる基板表面クリーンアップ技術を開発することに、半導体産業の強い関心が集まっている。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】苛性化学物質を使用することなく表面から金属汚染を除去する方法に対

する要望の存在することが、ここに認められる。特に、クリーンアップ方法が経済的で、無危害な超純源化学物質 (ultra-pure source chemicals) を使用すること、その方法が汚染の広い範囲に対して有効であること、その方法の実現が広い処理パラメータ領域によって混乱されないこと、及びその方法がULSI技術によって課せられた純粋要件を満足する処理を含むことが、望まれる。本発明は、この要望に適合することを目的とする。

【0015】一般に、本発明の1形式において、一つの方法は表面からの反応性金属汚染物の光刺激除去に対して開示され、この方法は、その表面を溶液 (liquid ambient) で以て被覆するステップと、金属生成物を形成するためにその反応性金属汚染物をこの溶液と反応させるに充分に光刺激によってその金属汚染物及び/又はその溶液を励起するステップと、及びその溶液とその金属生成物をその表面から除去するステップとを含む。

【0016】本発明の他の形式においては、一つの方法は半導体表面からの反応性金属汚染物の光刺激除去に対して開示され、この方法は、その半導体を真空環境内に配置するステップと、その半導体表面の温度を露点にまで低下させるステップと、気相溶液をその真空環境内へ導入するステップと、金属生成物を形成するためにこの溶液との反応性金属汚染物の反応を可能にするに充分に光刺激によってその反応性金属汚染物及び/又はその溶液を励起するステップと、その環境を真空に復帰するステップとを含む。

【0017】本発明のなお他の形式においては、一つの方法は第1の表面からの金属汚染物の除去に対して開示され、この方法は、第1の表面を溶液で被覆するステップと、第1の表面の反対側の第2の表面にバイアスを供給し、金属生成物を形成するために溶液との反応性金属汚染物の反応を可能にする第1の表面にチャージ層を作るステップと、表面から溶液と金属生成物を除去するステップとを含む。さらに、光刺激によって金属汚染物及び/又は溶液を励起するステップもこの方法で成され得る。

【0018】本発明の利点は、苛性化学物質を使用することなく表面からの金属汚染物質の除去を可能にすることにある。

【0019】本発明の上述の態様及びさらに他の態様は、付図に示されており、これらの付図を通して同様の要素は同様の参照符号によって指示される。

【0020】表1は、(一例として) 半導体基板からの金属の光照射除去に対する第1好適実施例のステップをリストしている。図1は、表1の方法を実現するのに適当な装置の構成を示す。操作は、クリーニングしようとする基板10を受器12内に置くステップA1で開始する。次いで、ステップA2において、基板10を、例え

ば25°Cの溶液14、好ましくは脱イオン水のような超純水内に、基板10の上側表面11が完全に被覆されるように漬ける。これが溶液14を半導体表面11上のいかなる金属汚染物16とも物理的に接触させる。次いで、ステップA3において、基板10／溶液14の集合体を、例えば200Wの高圧水銀／キセノン（以下、Hg/Xeと称する）アーチランプからの、例えば可視及び／又は赤外光で以て、約5分間照射する。用いられる光の波長は約170～1500ナノメートルの範囲であり得る。好ましくは、その後ステップA4において、溶液14を基板10から排水し、次いでステップA5において、5秒間、好ましくは脱イオン水のような超純水で、すすぐ。最終的に、ステップA6において、基板10を窒素ガスで以て好ましく乾燥し、かつ更にウエハ処理に対して用意する。この方法は、要素的金属及び反応性金属の両方に有効であることが証明されている。

【0021】

【表1】

A1	基板を受器内に置く
A2	基板を溶液に漬ける
A3	基板／溶液を照射する
A4	排水する
A5	基板をすすぐ
A6	基板を乾燥する

【0022】本発明の第1好適実施例は、隨時選択的にいくつかの方式に変更することもできる。例えば、溶液14を、基板表面11からの反応生成物の除去に対する機械的援助を提供するために、超音波又はメカ音波により攪拌する。又ウエハ10をよどんだ溶液14の容器内に漬けないで、流れている又は噴霧している溶液霧囲気内に置いてもよい。この運動液は、（この溶液内への溶解によって除去を制限するであろう）溶解性制限が達成されることを保証するであろう。

【0023】第1好適実施例の過程で以て取り扱ったシリコン表面の予備的分析は、その表面のシリコン酸化物（ $\text{SiO}_x$ ）の4倍の増加を示した（採用された分析技術は、約40オングストロームの深さまで感應する）。このことは、その表面が金属除去された後に有効に“シールド”されて、この表面を、次の処理ステップを遂行することができる前に更に汚染されることから保護するという点において、顕著な追加利点を提供する。

【0024】素子状態の微量金属の光刺激除去化学は現時点において完全には理解されていないが、その反応に

対する可能な機構が基底状態、金属一水アダクト前駆物質（metal-water adduct precursor）の電子励起を含むと信じられている。励起される金属一水アダクト前駆物質は、金属汚染16原子自体、又は溶液〔例えば、第一実施例においては水14分子〕、又はこれら2つの構成要素間に形成される錯体である。励起は、例えば、電子励起、振動励起、解離励起、等である。この励起の寿命は、この金属一水アダクトの金属生成物への反応を、基底状態ポテンシャルエネルギー（以下、PEと称する）表面に沿う反応を阻害するエネルギー障壁に妨げられることのないような励起状態反応座標に沿って進行させるのに充分である。その金属及び溶液の双方が、同時に励起される必要がある。この結果の生成物は汚染金属を含み、次いで、溶液に沿って基板10表面から除去されるか、又はこの生成物は周囲種内へ拡散し、したがって、この周囲種を除去するときに除去される。その機構がどうであろうと、表面の微量金属汚染を除去することができる。

【0025】分子規模の、金属原子／水及び金属クラスター／水の基底状態及び光誘導反応は、IR（赤外線）、ESR（電子スピン共鳴）及びUV/VIS（紫外光／可視光）分光学を使用して、極低温ガスマトリックス内に絶縁された金属の広いスペクトル幅について、マーグレーヴ（Margrave）と同僚によって検査されている〔物理化学誌（Journal of Physical Chemistry），89, pp. 3547～3552（1985）、高温科学（High Temperature Science），25, pp. 1～15（1988）、高温科学、18, pp. 97～118（1984）、高温科学、17, pp. 201～235（1984）、化学会誌、ファラデー技術報告1（Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I），79, pp. 1533～1553（1983）、及び高温科学、13, p. 338（1980）、参考〕。金属一水アダクトの最初の形成は、ほとんど瞬間的であることが観察された。金属は、水の3a<sub>1</sub>分子軌道関数（MO）（複数の水素原子を対称に分割する面内酸素原子のp軌道関数でほとんど構成される）と協調してアダクトを形成すると信じられる。このアダクトは、金属原子が水分子の面内に存在しつつ酸素原子を通して結合しているC<sub>2v</sub>（すい体形）対称によって説明される。アダクト形成は、水の3a<sub>1</sub>分子軌道から金属原子への電子密度の電荷移動に関連するv<sub>2</sub>振動モードの低下によって立証される。希ガスマトリックスのアニーリング又は光分解によって、金属一水アダクトはH-（金属原子）-OH（以下、HMOHと称する）を形成したが、これが、多くの場合、更に反応して金属水酸化物又は金属酸化物を形成することを示した。これらの研究は、不活性極低温アルゴンマトリックス内に絶縁された

金属種及び水種に対して遂行され、金属原子の半導体表面への吸引及び液相又は気相水との相互作用と云う実際問題について調査していない。

【0026】本願出願人は、軌道対軌道及び状態対状態相関線図を使用して、自然開始対光開始金属一水反応性を理論的に説明した。これらの研究は、自然にHMOHを形成する、アルミニウムのような金属については基底状態活性化障壁が欠如していることを解明した。これに反して、基底状態PE表面において、しかし、ある程度に励起された状態においてではなく、活性化エネルギー障壁が金属一水のほぼ半分について計算されており、これらは金属とり込み生成物を形成するために光分解を必要とする。しかしながら、電子的に励起された金属原子種／クラスタ種一水種の間の相互作用の性質は、理解されていない。この相互作用内部への明察が、金属とり込み生成物、すなわち、HMOH、また、最終的に、金属水酸化及び金属酸化娘生成物を発生する機構を理論的に説明する援助となるであろう。

【0027】シリコン基板10表面上で、表面微量金属はそのマトリックス環境に比較してほとんど高度にクラスタ化されており、かつ金属一シリコン表面相互作用はその希ガスマトリックスとの相互作用に比較して遙かに強い。励起状態反応動的研究は、金属一水相互作用がフロンティア軌道考察によって説明される可能性があることを示唆している。しかしながら、これらの研究は、強い静電相互作用を計算に入れていない。すなわち、金属原子／クラスタは、励起状態への光刺激によって硬いルイス酸(hard Lewis acid)に変換される。水は硬いルイス塩基(hard Lewis base)であり、それゆえ、励起金属一水相互作用内のクローン項の大きさは、光励起によって発生されるルイス酸の正確な性質に依存する。更に、このことは、その金属及びその電子励起の特性に依存する。この反応性、励起状態錯体からの反応順序は、表面金属一水構成要素については、未知である。金属水酸化物及び／又は金属酸化物に対して不安定であるとり込み生成物を形成する反応経路を採用することは、不合理である。いずれにして

も、表面金属一水化学にとっての反応順序を充分に理解するために、更に作業が必要である。しかしながら、この化学過程の正確な性質の理解の欠如が、例えば、第一好適実施例の方法に関して上述された微量金属の光刺激除去に対してこの現象の使用することを排除することはない。

【0028】図2、図3及び図4は、Au、Cr、及びCu、それぞれに対して、表2の標準湿式酸クリーンアップ工程と表1の第一好適実施例の光刺激クリーンアップ方法とを比較して、素子の微量金属除去の量の準備的結果を示す。各図は、また、企図した金属汚染の初期レベルを示す。湿式除去方法及び光刺激除去方法の双方の場合の金属除去の大きな規模指標のゆえに、金属の表面に濃度は対数目盛上にプロットされている。Au、Cr及びCuは、抵抗過熱によって、個別の100mm、15Ω-cm、n形(100)シリコンウエハ基板表面に蒸着された。三つずつの試料が、各金属堆積ウエハから準備された。第一試料は、クリーニングされずに、微量金属表面汚染のレベルを判定するための対照としての役をなした。第二試料は、標準酸クリーンアップ溶体を含む200m1の溶内においてクリーニングされた。表2は、各金属ごとに企図した微量汚染を除去するのに使用される湿式酸化の詳細を示す。酸クリーニングの後、これらの試料は、5分間にわたり脱イオン水で以てすがれ、かつ窒素で以て乾燥された。第三試料は、表1に示された第一好適実施例の方法の工程で以てクリーニングされた。各試料の表面汚染濃度が中性子放射化機器分析(以下、INAAと称する)によって測定された。中性子束の量子化は、金属監視試料によって達成された。

30 上掲の金属は、中性子捕獲を経験して放射性生成物を生成し、その崩壊をガンマ線分光によって監視することができる。シリコン基板のINAAは、 $1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 級の表面感度を示すことができる。計算された時間間隔をとりいくつかの計数を実施した結果、長い半減期の同立体に対してより高い感度が可能になった。

【0029】

【表2】

金属	クリーンアップ化学	比	温度	時間
Au	HCl(12N) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) : H <sub>2</sub> O	5 : 1 : 4	35°C	5min
Cr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (17.8M) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	6 : 4	75°C	5min
Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (17.8M) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	6 : 4	75°C	5min

【0030】図2は、表2の湿式酸クリーンアップが表1の光刺激クリーンアップより確かに多くの表面Auを除去したことを示す。しかしながら、両クリーンアップ方法は、人が期待すると思われるよりは少ない量の微量表面Au汚染しか除去しなかった。酸クリーンアップ

はAuの約88%を除去し、また、光刺激クリーンアップはAuの約78%を除去した。両方法の部分にしか及ばないこれらの低劣な除去は、室温における単結晶シリコン内へのAuの高拡散に関連させられる。この企図された汚染方法が抵抗加熱蒸着によることを考慮するなら

ば、拡散効果は特に著しい。それにもかかわらず、クリーンアップ過程にウエハ基板10を可能な限り低い温度に維持することは、除去効率に影響することなく光刺激クリーンアップ技術によって実現することのできる重要な考慮である。これに反して、湿式酸クリーンアップ化学の或るものは、金属除去を活性化するために、高い温度を必要とする。このことは、表面金属のバルクへの拡散によってその金属表面を“除去”することに繋がる。更に、このことは、結果的に除去指數を誤導し、他方、金属汚染16を基板10内に拡散する代わりに、金属汚染16を基板10から除去する処理に比べて実際のデバイス性能、信頼性、及び歩留まりを劣化させる。

【0031】図3は、表1の光刺激クリーンアップが図2のAu除去に比較して表面Cr汚染の大きい絶対量を除去するのみならず、また表2の湿式酸クリーンアップが行ったよりも顕著に多いCrを除去したことを、示す。光刺激クリーンアップは、表面Cr汚染をINAAによる検出限界より低くなるまで除去した、したがって、最低パーセント除去は、湿式酸クリーンアップを使用する約13%のCr除去に比較して、(INAAの検出限界に基づき)少なくとも96%である。このことは、ウエハ基板製造施設内に及びその関連処理機器内に多くのCr汚染源があると云う事実に起因する顕著な結果である。

【0032】図4は、表1の光刺激クリーンアップ及び表2の湿式酸クリーンアップの双方がAu又はCrの場

合に除去されたよりも大きいパーセントのCu表面汚染を除去したことを、示す。湿式酸クリーンアップ(約9.5%)は、光刺激クリーンアップ(約98.5%)に比較して僅かに多いCuを除去したが、しかしながら、これら2つの結果の間の差は統計的に有意義ではない。

【0033】注意すべき重要なことは、ここに開示された実験結果の全では表面汚染とバルク汚染との間を識別できないINAAの非能力性に部分的に妨げられていると云うことである。しかしながら、金属汚染の全ての潜在元を分析し、かつ湿式酸対照試料を使用して光刺激クリーンアップ結果と比較することが良いと、信じられる。バルク汚染及び拡散効果の結果として、“表面”金属除去の絶対量は、上掲の結果によって表示されたよりも高くなることもあり得る。

【0034】酸化金属のような反応性微量元素の光刺激除去化学は、現時点において素子微量元素の除去ほど理解されていない。しかし反応性微量元素除去の効果的手段として、本発明の方法が実験的に示された。表3は表1の工程を用いてシリコン表面からの反応性金属、この場合酸化銅、鉄、タンクステン、亜鉛、ニッケル及び鉛を評価した実験結果を示す。これにより、シリコンを除去表面から反応性金属、この場合SiO<sub>2</sub>からCuが除去され得ることが実験的に示されている。

### 【0035】

#### 【表3】

反応性金属	フォトクリーン前の 金属汚染物 (ATOM/cm <sup>2</sup> )	フォトクリーン後の 金属汚染物 (ATOM/cm <sup>2</sup> )
Fe	1.3E15	* < 3.5E13
W	5.2E14	* < 2.4E13
Ni	1.2E15	* < 1.8E13
Pb	2.7E14	* < 1.8E12
Cu (SiO <sub>2</sub> )	9.6E14	* < 1.6E13
Cu (Si)	9.6E13	* < 1.8E13

\*は、RBS (Rutherford Backscattering) の  
検知限度を示す。

【0036】表4は気相凝縮によって汚染半導体表面上に液体、好ましくは水の薄膜を形成することによって実現される本発明の第2好適実施例のステップをリストしている。図5は、表4の方法を実現するために適当な装置構成を示す。この方法は、基板10(金属汚染16を含む)を温度制御されたチャック20上に置くステップ

D1で開始する。次いで、ステップD2において、基板10/チャック20を真空室22内に置き、次いでこの室をステップD3において真空抜きする。ステップD4において、チャック20(したがって、基板10)の温度を露点まで低下する。次いで、ステップD5において50気相液体、好ましくは水蒸気24、を室22に導入す

る。或る時間の後、凝縮水26の薄膜が、基板10表面上にその温度が露点にある又はこれより低くなっていることに因り優先して形成される。次いで、ステップD6において、基板10／水26を、例えば200Wの高圧Hg/Xeアーチランプからの可視光、紫外光及び／又は赤外光18で以て、5分間、好ましく照射する。最終的に、ステップD7において、室22を真空抜きして、

水蒸気24、凝縮水26及び金属汚染16の全てを除去する。随意選択的に、基板10を、例えば5秒間、脱イオン水のような超純水ですすぎ、次いで、例えば窒素ガスで以て乾燥することができる。

## 【0037】

## 【表4】

D 1	基板を温度制御チャック上におく
D 2	基板／チャックを真空室内におく
D 3	室を真空抜きにする
D 4	基板／チャックの温度を露点に低下させる
D 5	水蒸気を室内へ導入する
D 6	基板／凝縮水を可視光／紫外光で照射する
D 7	室を真空抜きする

【0038】表4の第2好適実施例を、幾つかの方式に変更することもできる。例えば、金属汚染物及び／又は周囲種を励起する光源の代わりに、電子束源、電磁場源（例えば、高周波（R F）、マイクロ波、等）のような他のエネルギー源、又は種々のプラズマ技術（例えば、電子サイクロトロン反応装置（E C R）、等）によって準備されかつその表面へ導出されるエネルギーイオンエネルギー、又は例えば、高真空中の電子又はイオンの広域源が使用される。水が表面に凝縮された後、この表面は露点より上に加熱される結果、金属原子とすでにアダクト（a d d u c t）を形成しているものを除き、全ての水分子を除去する（これによって、これらのアダクトを光刺激に対して充分に露出させる）。なおまた、気相又は液相環境種は、酸性又はアルカリ性溶体（例えば、H C 1）又は標準酸クリーンアップ溶体（例えば、S C - 2（H C 1 / H 2 O 2 / H 2 O））の一つであってもよい。ほとんどのクリーンアップシナリオが、上に説明されたように金属汚染及び／又は周囲種の励起を利用していることが認められる。本実施例は素子性及び反応性微量元素にも適用し得る。

【0039】図6に示されているように、第3の好適実施例では、クリーニングしようとする基板10が、受器12に置かれ得、プレート30は基板10の下に置かれ得る。基板10及びプレート30はテフロンの薄膜のような非導電膜32によって、好ましく分離される。膜32は、受器12（示されている）の底部、若しくは分離ユニットであり得る。基板は、好ましくは脱イオン水のような超純水、溶液14に漬けられる。プレート30

は、その後、プレート30上にチャージを形成するためバイアスされる結果、基板10の表面11上にチャージの累積層（a c c u m i l a t i o n l a y e r）になる。このため、基板10の表面11で、チャージの累積層の極性に因り、酸（例えばH<sup>+</sup>）又はアルカリ性環境（例えばO H<sup>-</sup>）が生じる。これにより、基板10の表面11で、中性溶液14内では溶解不能であるが酸又はアルカリ性環境で溶解可能な金属汚染物16が除去される。この構成は、表1に示されたステップAからA6のように続けられ得る。本実施例は、基板10の表面11で、苛性物質を用いる必要なく例えばAuのようなある金属の溶解度を高める苛性環境を生じる利点、及びバイアスを除去することによって苛性環境を「ターンオフ」する能力とを提供する。例示されているように、100Vのバイアスは、例えば水のような溶液14のpHを約7から11（膜32と基板10の厚さに因る）に変え得る。基板10の表面11の累積層は約2-3ミクロンの厚さであり得る。更に、光刺激は、エネルギー18で照射される本工程に加えられ得る。

【0040】第3好適実施例は、付加的に、前述の第1好適実施例と結合して、光刺激による中性溶液での金属汚染物（反応性及び素子性の両方）の除去を高め得る。この実施例の合成は、中性溶液での光刺激による除去が容易でない金属の除去を可能にする。酸性及びアルカリ性環境で金属汚染物の除去も又、光刺激の付加により高められ得る。

【0041】以上に、2、3の好適実施例が詳細に説明された。本発明の範囲は、説明されたこれらの実施例と

は異なる、しかしながら、添付の特許請求の範囲内の実施例を包含することは、いうまでもない。例えば、用いられる溶液、好ましくは水、は他のアルコール、アセトン、アンモニア及びアルカリのような極性又は非極性溶液であり得る。同様に、この光刺激工程は酸及びアリカリ性環境での現存の除去方法を向上させるためにも用いられる。

【0042】用語である光刺激、光照射、光開始、光励起、等は、ここでは説明の便利上使用されているが、用語“光”を本明細書及び添付の特許請求の範囲を通して“放射エネルギー”又は“エネルギー”で置換することもできる。

【0043】本発明は、説明用の実施例について説明されたが、本発明は、限定的な意味で解釈されることを意図していない。本発明の説明用実施例並びに他の実施例の種々な変更及び組合せは、本説明を参照するならば、当業者にとって明白である。したがって、添付の特許請求の範囲は、いかなるこのような変更又は実施例を包含することを意図している。

【0044】以上の説明に關して更に以下の項を開示する。

【0045】(1) 表面から反応性金属汚染物の光刺激除去方法であって、溶液で以て前記表面を被覆し、金属生成物を形成するために前記溶液との前記反応性金属汚染物の反応を可能にするに充分に光刺激によって前記反応性金属汚染物及び/又は前記溶液を励起し、前記表面上にチャージ層を形成するステップと、を含む方法。

【0046】(2) 第1項記載の方法において、前記表面は半導体表面である方法。

【0047】(3) 第1項記載の方法において、前記被覆するステップは前記表面上に気相周囲種を凝縮することを含む方法。

【0048】(4) 第1項記載の方法において、前記溶液は水である方法。

【0049】(5) 第1項記載の方法において、前記励起は水銀/キセノンアークランプによってさせられる方法。

【0050】(6) 第1項記載の方法において、前記溶液を前記表面を覆い流させることを更に含む方法。

【0051】(7) 第1項記載の方法において、前記溶液を攪拌することを更に含む方法。

【0052】(8) 第1項記載の方法において、窒素ガスで以て前記半導体表面を乾燥するステップを更に含む方法。

【0053】(9) 第1項記載の方法において、水で以て前記半導体表面をすすぐステップを更に含む方法。

【0054】(10) 半導体表面からの反応性金属汚染物の光刺激除去方法であって、真空環境内に前記半導体を置くステップと、露点へ前記半導体の温度を下げるス

テップと、前記真空環境内に気相溶液を導入するステップと、金属生成物を形成するために前記溶液との前記反応性金属汚染物の反応を可能にするに充分な光刺激によって前記反応性金属汚染物及び/又はあらゆる凝縮溶液を励起するステップと、前記真空環境を真空に復帰させるステップと、を含む方法。

【0055】(11) 第10項記載の方法において、窒素ガスで以て前記半導体表面を乾燥するステップを更に含む方法。

10 【0056】(12) 第10項記載の方法において、水で以て前記半導体表面をすすぐステップを更に含む方法。

【0057】(13) 第1表面からの金属汚染物の光刺激除去方法であって、溶液で以て前記第1表面を被覆するステップと、金属生成物を形成するために前記溶液との前記反応性金属汚染物の反応を可能にするため、第1表面上にチャージ層を形成するステップと、を含む方法。

20 【0058】(14) 第13項記載の方法において、光刺激によって前記金属汚染物及び/又は溶液を励起するステップを更に含む。

【0059】(15) 第14項記載の方法において、前記励起は水銀/キセノンアークランプによってさせられる方法。

【0060】(16) 第13項記載の方法において、前記第1表面は半導体表面である方法。

【0061】(17) 第13項記載の方法において、前記半導体表面上に気相周囲種を凝縮させることを更に含む方法。

30 【0062】(18) 第13項記載の方法において、前記溶液は水である方法。

【0063】(19) 第13項記載の方法において、前記溶液を前記表面を覆い流させることを更に含む方法。

【0064】(20) 第13項記載の方法において、前記溶液を攪拌することを更に含む方法。

【0065】(21) 第13項記載の方法において、窒素ガスで以て前記半導体表面を乾燥するステップを更に含む方法。

40 【0066】(22) 第13項記載の方法において、水で以て前記半導体表面をすすぐステップを更に含む方法。

【0067】(23) 一般に、かつ本願発明の一形式において、一つの方法が表面11からの反応性金属汚染物16の光刺激除去方法に対して開示され、前記方法は、溶液14で以て表面を被覆するステップと、金属生成物を形成するために前記溶液14との前記反応性金属汚染物16の反応を可能にするに充分に光刺激によって前記反応性金属汚染物16及び/又は前記溶液14を励起するステップと、前記表面11から前記溶液14と前記金属生成物とを除去するステップとを含む。他の方法も又

開示されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1好適実施例の方法を実現するための適当な装置の構成の横断面図。

【図2】対照試料、湿式酸除去方法で以てクリーニングされた試料、及び本発明の光刺激除去方法で以てクリーニングされた試料のAu汚染表面を示す対数目盛プロットグラフ図。

【図3】対照試料、湿式酸除去方法で以てクリーニングされた試料、及び本発明の光刺激除去方法で以てクリーニングされた試料のCr汚染表面を示す対数目盛プロットグラフ図。

【図4】対照試料、湿式酸除去方法で以てクリーニングされた試料、及び本発明の光刺激除去方法で以てクリーニングされた試料のCu汚染表面を示す対数目盛プロットグラフ図。

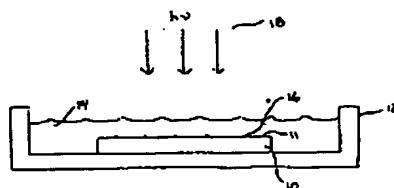
【図5】本発明の第二好適実施例の方法を実現するための適当な装置の構成の横断面図。

【図6】本発明の第三好適実施例の方法を実現するための適当な装置の構成の横断面図。

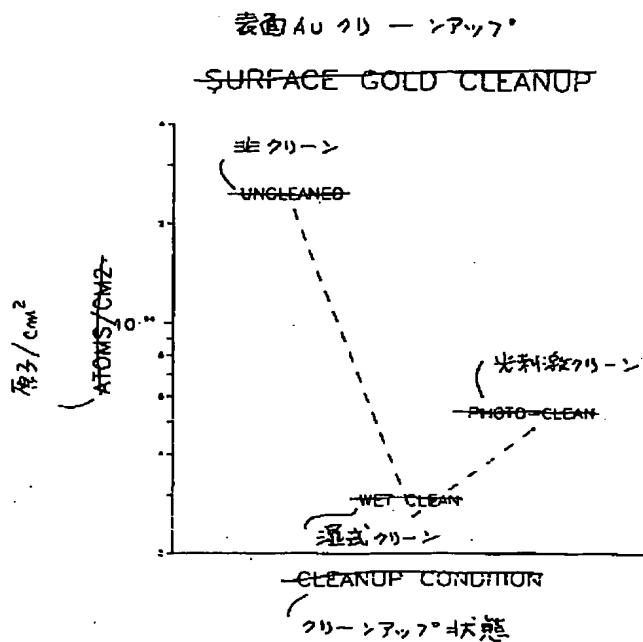
【符号の説明】

10	シリコンウエハ基板
11	基板表面
12	受器
14	脱イオン水
16	金属汚染
18	可視光及び/又は紫外光
20	チャック
22	真空室
24	水蒸気
26	凝縮水

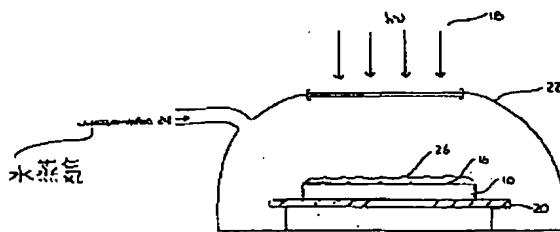
【図1】



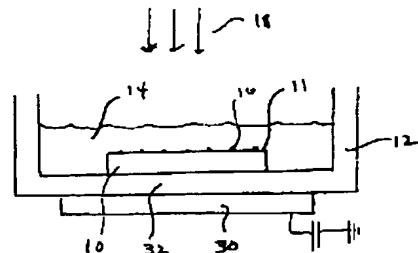
【図2】



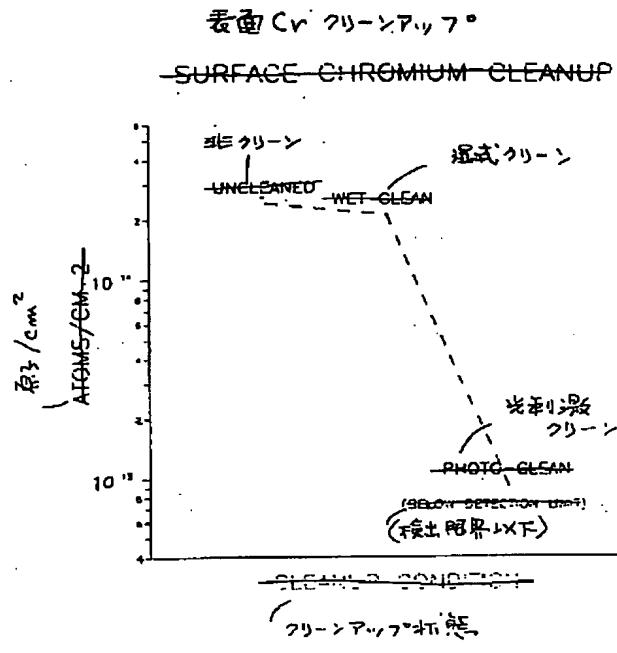
【図5】



【図6】



【図3】



【図4】

